文章编号: 0254-5357(2015)03-0335-05

DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 03. 013

# 锗矿石和铟矿石化学成分分析标准物质研制

闵广全<sup>1</sup>,张世涛<sup>1</sup>,杨 光<sup>1</sup>,邵九龙<sup>2</sup>,陈海英<sup>1</sup>,陈国娟<sup>1</sup>,张激光<sup>1</sup> (1.辽宁省地质矿产研究院,辽宁 沈阳 110032; 2.辽宁省矿产勘查院,辽宁 沈阳 110033)

摘要:目前国内外没有以稀散元素锗、铟为特征元素的矿石标准物质,为了满足我国地质找矿的需求,本文采集广东省韶关凡口铅锌矿作为锗矿石候选物,广西南丹铜坑铅锌矿作为铟矿石候选物,依据国家一级标准物质技术规范,由10家实验室采用化学分析方法和现代仪器分析方法协作定值,研制了1种锗矿石标准物质(GBW07831)和1种铟矿石标准物质(GBW07833)。锗矿石标准物质定值组分为45项,铟矿石标准物质定值组分为47项,包括特征元素、共存元素、稀土元素(15项)、造岩元素和痕量元素,其中锗矿石中锗含量为21.6×10<sup>-6</sup>,铟矿石中铟含量为39.7×10<sup>-6</sup>。研制的两种标准物质丰富了我国矿石标准物质的种类,可用于锗、铟矿石化学成分分析测试的量值标准和日常质量监控。

关键词: 锗矿石; 铟矿石; 标准物质; 认定值

中图分类号: 0614.431; 0614.372; TQ421.31

文献标识码: B

锗、铟是当代高科技新材料的重要物质基础,随 着高新技术的发展,高新材料的需求在不断增加,发 现和寻找稀散元素锗、铟矿产品将成为今后地质找 矿的重点。现今国内外没有以锗、铟元素为特征矿 石标准物质,我国已有部分多金属矿石标准物质如 GBW07162 ~ GBW07164 GBW07233 ~ GBW07237, 其锗、铟元素含量偏低。由于缺乏有效的锗、铟矿石 标准物质,给目前地质找矿锗、铟矿石分析工作带来 了困难。为了更好满足地质勘查找矿的需要,本文 研制了锗矿石、铟矿石化学成分分析标准物质各1 种。对富含锗、铟的两种标准物质候选物(原 矿)[1-3] 严格按照国家一级标准物质研制规范进行 均匀性和稳定性检验,联合了10家实验室采用多种 可靠的化学分析方法和现代仪器分析方法,对其中 包括特征元素、共存元素、稀土元素(15项)、造岩元 素和痕量元素在内的40多项成分进行了定值。研 制的两种标准物质可用于锗、铟矿石化学成分分析 测试的量值标准和日常质量监控。

## 1 候选物的采集和制备

### 1.1 候选物的采集

本次采集的候选物尽量做到选取我国境内具有

代表性、化学成分具有一定典型性的候选样品。根据《分散元素地球化学及成矿机制》(地质出版社2008年版)相关原则,确定筛选的锗矿石候选物样品取自广东省韶关凡口铅锌矿,铟矿石候选物样品取自广西南丹铜坑铅锌矿,具体信息见表1。

#### 表 1 矿石样品主要矿物组成、采样地点及采样量

Table 1 The main mineral composition, the sampling sites and sampling quantity

矿石样品 名称	主要矿物组成	采样地点	采样量 (kg)
锗矿石	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黄铜矿、黏 土矿物、毒砂、萤石、辉石等	广东韶关	120
铟矿石	闪锌矿、锡石、毒砂、黄铁矿、磁黄铁 矿等及大量含石英岩硫化物矿石	广西南丹	120

### 1.2 候选物的制备

按照国家一级标准物质技术规范要求,将采集的候选物样品按照以下工艺进行加工。首先将样品自然风干,剔除其中杂质后用颚式破碎机破碎至直径为1~2 mm,转入搪瓷盘中,置于60℃烘箱中烘干8h,充分混匀,各取100g样品加工至直径0.074 mm。对每个候选物样品中主要成分(Ge、In)和造

收稿日期: 2014-09-19; 修回日期: 2015-05-15; 接受日期: 2015-05-25

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项(200911044-06)

作者简介: 闵广全,高级工程师,岩矿分析专业,长期从事地质实验测试分析技术、标准方法和标准物质研究工作。

E-mail: mgq\_7508@ sina. com.

岩元素、微量元素进行初步检测,根据其含量和基体 特性最终确定锗矿石、铟矿石的正式加工样品。

最终标准物质加工采用了 Qlm - 240K 流化床对撞式气流粉碎技术<sup>[4]</sup>。流化床式气流粉碎机主要工作原理是以高压空气为动力,利用高压气流的冲击使物料呈流态化,被加速的物料相互间产生剧烈碰撞、摩擦、剪切而达到粉碎的目的。由于采用物料自身碰撞粉碎,避免了因设备材料可能带来的污染,加工后样品全部过 0.074 mm 筛。将上述样品一次性投入 LDH 型专用犁刀混合机(上虞市和力粉体有限公司),以 120 r/min 的转速混合半小时,如此反复 3 次完成样品的混合过程。将加工后的样品装入带内塑料膜的塑料桶中密封保存。取加工后的样品装入带内塑料膜的塑料桶中密封保存。取加工后的样品来用激光粒度仪<sup>[5]</sup>测量其粒度分布于 1 ~ 62 μm 之间,中心粒径为 10 μm,样品粒度分布均匀、集中。

## 2 候选物均匀性和稳定性检验

### 2.1 均匀性检验

标准物质要求最小包装中的物质特征具有相同的组分和相同的状态,化学组分需彼此一致。本次研究的稀散元素锗矿石、铟矿石标准物质候选物的均匀性检验,严格执行《国家一级标准物质技术规范》(JJG1006—94)有关要求。基本步骤为:在候选物中抽取 25 个子样,每个子样称取 3 份进行元素组分分析。首先,每份子样称取 4 g 样品,使用 X 射线荧光光谱法对其进行均匀性检验测试,然后每份子样称取 100 mg 样品,根据其不同组分及含量采用电感耦合等离子体质谱/光谱法(ICP - MS/OES)相结合对样品进行均匀性检验<sup>[6-12]</sup>。

均匀性检验结果表明,检验项目的 F 值均小于临界值  $F_{0.05(24,50)}$  = 1.74,相对标准偏差为 0.52% ~ 3.18%,说明候选物样品测试结果的标准偏差较小,候选物样品是均匀的。

#### 2.2 候选物最小取样量

对锗矿石、铟矿石标准物质候选物进行了最小取样量的试验分析<sup>[13]</sup>。将候选物分别称取 25 mg、50 mg、100 mg 各 9 份,根据组分特点分别采用 ICP - MS 和 ICP - OES 共进行了 29 个组分的测定分析,结果表明 100 mg 样品的相对标准偏差最小,因此推荐最小取样量为 100 mg。

#### 2.3 稳定性检验

项目组于2011年2月至2012年8月对2种标

准物质候选物进行了稳定性检验。锗矿石选择具有代表性元素组分为:  $Al_2O_3$ 、 $TFe_2O_3$ 、CaO、MgO、MnO、 $TiO_2$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、Mo、Cu、Pb、Zn、Ga、Ge、In、Tl、S、Hg,铟矿石选择具有代表性元素组分为:  $Al_2O_3$ 、 $TFe_2O_3$ 、CaO、MgO、 $TiO_2$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、Mo、Cu 、Pb、Zn、In、Ga、Sn、S、Hg, 对以上元素组分进行了不同时间间隔共6次检验。稳定性检验表明: 分析结果和平均值在正常的分析误差和标准值的不确定度范围内没有发现统计学上的误差,所有的测定数据均达到了测定要求,因此可以判定候选物样品是稳定的。采用模型评估稳定性趋势,统计结果显示拟合直线斜率 $b_1$ 均不显著, $b_1$ 1  $< t_{0.05} \times s(b_1)$ ,因此未观测到不稳定性。

## 3 候选物定值

### 3.1 定值元素(组分)和定值方法

定值元素(组分)考虑标准物质在尽量满足地质找矿、开发中分析和科研的需要基础上,最大限度地增加标准物质本身的元素和组分定值的信息量。

定值方法选用准确、可靠的分析方法,以经典化学分析方法和现代仪器分析方法相结合方式,其中特征元素、共存元素、稀土元素以 ICP - MS/OES 为主,造岩元素、次量元素和微量元素以容量法、重量法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法为主[14-21],力求每种元素(组分)定值手段以2种以上的可靠方法进行定值。各元素具体采用的定值方法见表2。

#### 3.2 定值数据的统计处理

按照 JJF1343—2012,以各合作实验室提供的定值元素(组分)平均数据为统计单元,首先进行科克伦(Cochran)检验,判断测量数据是否等精度,再采用格拉布斯检验(Grubbs)和狄克逊检验(Dixon)对10 家实验室共920 组平均值进行检验。科克伦检验剔除31 组数据,占总数据量的3.4%;格拉布斯检验和狄克逊检验综合剔除8组数据,占总数据量的0.87%。用夏皮罗-威尔克法(Shapiro-Wilk)检验了绝大多数定值元素属于正态分布,只有锗矿石中的Tl和铟矿石中的Lu、MnO、LOI(烧失量)为偏态分布。

### 3.3 认定值的确定

当元素的定值数据呈正态分布时,以算术平均 值作为最佳估计值;当定值数据呈偏态或近似正态 分布时,以中位值作为最佳估计值。

#### 锗矿石和铟矿石标准物质各元素的定值方法

Analytical methods used for the elements deterimination in germanium and indium ores reference materials

元素 (组分)	分析方法	元素 (组分)	分析方法
Ge	ICP-MS, AFS	$SiO_2$	XRF,GR,VOL,COL
Ga	ICP-MS, COL	$TFe_2O_3$	VOL, XRF
In	ICP-MS, AAS	CaO	VOL, ICP-OES, XRF, AAS
Tl	ICP-MS, XRF	MgO	VOL, ICP-OES, XRF, AAS
Mo	ICP-MS, AES, POL	$K_2O$	ICP-OES, XRF, AAS
Cu ICP-	MS, AAS, ICP-OES, VOL	Na <sub>2</sub> O	ICP-OES, XRF, AAS
Pb ICP-	MS, AAS, ICP-OES, VOL	MnO	ICP-OES, XRF, AAS
Zn ICP-	MS, AAS, ICP-OES, VOL	${ m TiO}_2$	COL, ICP-OES, XRF
Y	ICP-MS, ICP-OES	S	VOL, GR, XRF
La	ICP-MS, ICP-OES	$P_{2}O_{5}$	COL, ICP-OES, XRF
Ce	ICP-MS,ICP-OES	LOI	GR
Pr	ICP-MS, ICP-OES	$Al_2O_3$	VOL, ICP-OES, XRF
Nd	ICP-MS, ICP-OES	Sc	ICP-MS, ICP-OES
Sm	ICP-MS, ICP-OES	Th	ICP-MS, COL
Eu	ICP-MS,ICP-OES	U	ICP-MS, COL
Gd	ICP-MS, ICP-OES	As	AFS, POL
Tb	ICP-MS, ICP-OES	Sb	AFS, ICP-MS
Dy	ICP-MS, ICP-OES	Bi	AFS, ICP-MS
Но	ICP-MS, ICP-OES	Hg	AFS, ICP-MS
Er	ICP-MS,ICP-OES	W	POL, ICP-MS
Tm	ICP-MS, ICP-OES	Cd	AAS, ICP-MS
Yb	ICP-MS, ICP-OES	Sn	POL, ICP-OES, AES, ICP-MS
Lu	ICP-MS, ICP-OES	Co	ICP-MS, ICP-OES
		Ni	ICP-MS, ICP-OES

### 3.4 不确定度计算

依据《标准物质定值的通用原则及统计学原 理》,标准物质的不确定度由样品均匀性引起的不 确定度 $(u_{bb})$ 、样品稳定性引起的不确定度 $(u_{T})$ 、定 值平均值的标准不确定度(uchar)三部分组成。

标准物质的合成不确定度计算公式为:

$$u_{\rm c} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_T^2}$$

扩展不确定度计算公式为: $U = k \times u_c$  (k = 2) 锗矿石、铟矿石标准物质的元素(组分)标准值

和不确定度分别见表3和表4。其中锗矿石中锗含 量为  $21.6 \times 10^{-6}$ ,铟矿石中铟含量为  $39.7 \times 10^{-6}$ 。

#### 标准物质的溯源性 3.5

本次标准物质定值主要采用如下具体措施保证 其溯源性:①所有参加定值的协作实验室都是通过 国家级计量认证的,所使用的仪器设备和天平等计 量器具均按国家计量部门有关规定进行检定,制作 校准曲线的标准溶液所用的试剂为标准物质、高纯 金属、基准试剂或高纯物质,可溯源至测量国际单位 制。②定值方法选用经典化学分析方法和现代仪器 分析方法,优选分析试剂,最大程度降低了试剂空 白,同时在定值过程中统一采用标准物质 GBW07163(多金属矿)和 GBW07165(富铅锌矿)来 监控测试质量。

#### 表 3 锗矿石标准物质的标准值和不确定度

Table 3 Certified values and uncertainty of chemical components in germanium ore reference material

元素	Ge	Ga	In	Tl	Мо	Y	La	Ce
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	21.6	55.3	0.40	0.38	1.95	3.81	7.89	15.7
扩展不确定度 $(U)$	0.9	1.7	0.03	0.03	0.15	0.34	0.34	1.2
测量组数(n)	9	10	9	9	10	10	9	9
元素	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	1.57	5.00	0.83	0.36	0.75	0.14	0.58	0.12
扩展不确定度 $(U)$	0.10	0.32	0.05	0.04	0.04	0.02	0.04	0.01
测量组数(n)	10	9	9	10	10	10	10	9
元素	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	As	Sb
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	0.34	0.052	0.35	0.061	2.05	1.66	1242	121
不确定度 $(U)$	0.02	0.004	0.03	0.006	0.11	0.10	42	7
测量组数(n)	10	10	10	10	9	10	10	9
元素	Bi	Hg	W	Cd	Co	Ni		
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	0.31	69.4	1.45	228	2.47	19.8		
扩展不确定度 $(U)$	0.02	2.0	0.06	14	0.04	0.2		
测量组数(n)	9	10	10	9	9	8		
元素	Cu	Pb	Zn	$\mathrm{SiO}_2$	$TFe_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	MgO
标准值(×10 <sup>-2</sup> )	0.045	4.64	9.08	10.05	34.35	1.82	7.18	0.70
扩展不确定度 $(U)$	0.004	0.18	0.19	0.17	0.40	0.12	0.28	0.08
测量组数(n)	9	9	10	9	10	10	10	9
元素	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O	MnO	${ m TiO}_2$	S	$P_2O_5$	LOI	
标准值(×10 <sup>-2</sup> )	0.53	0.023	0.10	0.081	31.64	0.027	29.58	
扩展不确定度 $(U)$	0.03	0.004	0.01	0.008	0.18	0.002	0.19	
测量组数(n)	10	10	10	10	10	9	9	

#### 表 4 铟矿石标准物质的标准值和不确定度

Certified values and uncertainty of chemical components in indium ore reference material

元素	Ge	Ga	In	Tl	Mo	Y	La	Ce	Pr	Nd
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	1.22	8.34	39.7	1.13	1.71	14.1	13.4	22.1	2.96	12.1
扩展不确定度 $(U)$	0.09	0.36	1.2	0.11	0.10	1.0	0.5	0.6	0.13	0.6
测量组数(n)	9	10	10	10	9	9	10	10	10	9
元素	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	2.53	0.61	2.35	0.41	2.11	0.45	1.33	0.19	1.29	0.20
扩展不确定度 $(U)$	0.12	0.04	0.10	0.02	0.08	0.02	0.07	0.02	0.05	0.01
测量组数(n)	9	10	10	10	10	10	10	10	9	9
元素	Sc	Th	U	$\operatorname{Sb}$	Bi	Hg	W	$\operatorname{Cd}$	Co	Ni
标准值(×10 <sup>-6</sup> )	3.64	4.13	1.26	1293	55.6	0.25	2.46	136	6.62	31.2
扩展不确定度 $(U)$	0.12	0.10	0.05	35	1.9	0.02	0.11	5	0.04	0.2
测量组数(n)	8	10	9	10	10	9	10	10	8	8
元素	Cu	Pb	Zn	$SiO_2$	TFe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$_3$ Al $_2$ O $_3$	CaO	MgO	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O
标准值(×10 <sup>-2</sup> )	0.028	0.18	1.66	40.79	8.08	3.80	20.62	1.14	1.09	0.047
扩展不确定度 $(U)$	0.002	0.01	0.06	0.14	0.10	0.12	0.26	0.02	0.03	0.004
测量组数(n)	10	9	9	10	9	9	10	10	10	10
元素	MnO	$\mathrm{TiO}_2$	S	$P_2O_5$	LOI	As	Sn			
标准值(×10 <sup>-2</sup> )	0.17	0.15	4.92	0.24	19.36	0.49	0.50			
扩展不确定度 $(U)$	0.02	0.01	0.06	0.02	0.30	0.02	0.01			

[9]

### 4 结论

在稀散元素锗、铟矿石化学成分分析标准物质研制过程中,候选物样品采用流化床式气流粉碎技术进行样品加工,样品的均匀性 F 检验小于临界值,采用拟合直线斜率趋势分析判断样品的稳定性符合要求。通过 10 家实验室采用多种可靠的分析方法进行协作定值,其中锗矿石标准物质定值组分为45 项,铟矿石标准物质定值组分为47 项,包括了特征元素、共存元素、稀土元素(15 项)、造岩元素和痕量元素。

研制的锗矿石化学成分分析标准物质(GBW07831)和铟矿石化学成分分析标准物质(GBW07833),已于2013年12月批准为国家一级标准物质,可广泛地应用于锗、铟矿石资源勘查、开发中化学成分分析比对、量值溯源、量值传递和日常分析的质量监控,为锗、铟矿石资源的勘查和开发利用提供了可靠的质量保证。

## 5 参考文献

- [1] 王乾,安匀玲,顾雪祥,等.四川天宝山铅锌矿床分散 元素镉锗镓富集规律[J].成都理工大学学报(自然 科学版),2009,36(4):395-401. Wang Q,An J L,Gu X X,et al. Enrichment Law of The Dispersed Elements Gd. Ge and Ga in The Tianbaoshan
  - Dispersed Elements Gd, Ge and Ga in The Tianbaoshan Pb-Zn Deposit, Sichuan, China [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2009, 36(4):395-401.
- [2] 李晓峰,杨锋,陈振宇,等.广西大厂锡矿铟的地球化学特征及成因机制初探[J]. 矿床地质,2010,29(5):903-914.

  Li X F, Yang F, Chen Z Y, et al. A Tative Discussion on Geochemistry and Genesis of Indium in Dachang Tinore District, Guangxi [J]. Mineral Deposits, 2010, 29(5):903-914.
- [3] 王登红,王瑞江,李建康,等.中国三稀矿产资源战略 调查研究进展综述[J].中国地质,2013,40(2):361 – 370. Wang D H, Wang R J, Li J K, et al. The Progress in The Strategic Research and Survey of Rare Earth, Rare Metal and Rare-scattered Elements Mineral Resources [J].

Geology in China, 2013, 40(2):361 - 370.

[4] 郑存江,刘清辉,胡勇平,等. 富钴结壳超细标准物质的加工制备[J]. 岩矿测试,2010,29(3):301 – 304.

Zheng C J, Liu Q H, Hu Y P, et al. Processing and Preparation of Ultra-fine Co-rich Crust Reference Materials[J]. Rock and Mineral Analysis,2010,29(3):

301 - 304.

- [5] 王毅民,王晓红,高玉淑. 地质标准物质粒度测量与表征的现代方法[J]. 地质通报,2009,28(1):137-145. Wang Y M, Wang X H, Gao Y S. Modern Methods for The Measurement and Characterization of Particle Size in Geosdandards Reference Materials [J]. Geological Bulletin of China,2009,28(1):137-145.
- [6] 唐素寒,朱祥坤,李津,等. 地质样品铜、铁、锌同位素 标准物质的研制[J]. 岩石矿物学杂志,2008,27(4): 279-284.
  - Tang S H, Zhu X K, Li J, et al. Preparation of Reference Material for Cu, Fe and Zn Isotope Measurement of Geological Samples [ J ]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2008, 27(4):279 284.
- [7] 王晓红,王毅民,高玉淑,等. 地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J]. 岩矿测试,2010,29(6):735 741.
  - Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A Review on Homogeneity Testing Techniques for Geochemical Reference Materials in China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6):735-741.
- [8] 王毅民,王晓红,高玉淑. 中国与世界铂族元素地球化学标准物质评介[J]. 地质论评,2010,56(2):261 268.
  Wang Y M, Wang X H, Gao Y S. A Review on PGEs
  - Geochemical Reference Materials in the World [J]. Geological Review,2010,56(2):261-268. 王毅民,王晓红,高玉淑,等.中国地质标准物质制备
- 技术与方法研究进展[J]. 地质通报,2010,29(7): 1090-1104. Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. Advances in Preparing Techniques for Geochemical Reference Materials in China [J]. Geological Bulletin of China,
- [10] Skrzypek G, Sadler R. A Strategy for Selection of Reference
  Materials in Stable Oxygen Isotope Analyses of Solid
  Materials [J]. Rapid Communications in Mass
  Spectrometry, 2011, 25(11):1625-1630.

2010,29(7):1090 - 1104.

- [11] Vogl J, Rosner M, Pritzkow W. The Need for New Isotope Reference Materials [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405 (9); 2763 – 2770.
- [12] 唐素寒,李津,闫斌. 玄武岩钛同位素分析标准物质的研制[J]. 岩石矿物学杂志,2014,33(4):779-784.
  - Tang S H, Li J, Yan B. The Preparation of Reference Material for Titanium Isotope Measurement of Basalt [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2014, 33(4):779 –784.

- [13] 王毅民,王晓红,何红蓼,等. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. 地质通报,2009,28(6):804-807.
  Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The Minimum Sampling Mass of Geostandards Reference Materials[J]. Geological Bulletin of China,2009,28(6):804-807.
- [14] 王珲,宋蔷,姚强,等. ICP OES/ICP MS 测定煤中 多种元素的微波消解方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(6):1662 1665.

  Wang H, Song Q, Yao Q, et al. Study on Microwave Digestion of Coal for Determination of Multi-element by ICP-OES and ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2012,32(6):1662 1665.
- [15] 钱沙华,鲁敏,张旭. 纳米二氧化钛胶体分离富集— 氢化物原子荧光光谱法测定水中超痕量锗[J]. 光谱 学与光谱分析,2012,32(5):1397—1400. Qian S H, Lu M, Zhang X. Preconcentration of Ultratrace Germanium in Water Samples with Nano-sized TiO<sub>2</sub> Colloid and Determination by HGAFS with Colloid Sampling[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2012, 32(5):1397—1400.
- [16] 王彬,郑成斌,王俊伟,等. 微波消解顺序注射冷蒸汽原子荧光光谱法测定沉积物中的痕量汞[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(4):1106-1110.

  Wang B, Zheng C B, Wang J W, et al. Determination of Trace Amounts of Mercury in Sediments by Sequential Injection Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry Coupled with Microwave-assisted Digestion [J]. Spectro-

- scopy and Spectral Analysis, 2012, 32(4):1106-1110.
- [17] Bruzzoniti M C, Carlo R M D, Sarzanini C, et al.

  Determination of Copper in Liquid and Solid Insulation
  for Large Electrical Equipment by ICP-OES. Application
  to Copper Contamination Assessment in Power
  Transformers[J]. Talanta, 2012, 99:703 711.
- [18] Low F, Zhang L. Microwave Digestion for The Quantification of Inorganic Elements in Coal and Coal Ash Using ICP-OES[J]. Talanta, 2012, 101:346 352.
- [19] Smolik M, Turkowska M. Method of Low Tantalum Amounts Determination in Niobium and Its Compounds by ICP-OES Technique [J]. Talanta, 2013, 115:184 189.
- [20] 黎卫亮,程秀花,张明祖,等. 乙醇增强 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中镓铟铊锗碲[J]. 冶金分析,2014,34(3):13-18.

  Li W L,Cheng X H,Zhang M Z, et al. Determination of Gallium,Indium,Thallium,Germanium and Tellurium in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ethanol as a Signal Enhancer[J].

  Metallurgical Analysis,2014,34(3):13-18.
- [21] Laubier M, Grove T L, Langmuir C H. Trace Element Mineral/Melt Partitioning for Basaltic and Basaltic Andesitic Melts: An Experimental and Laser ICP-MS Study with Application to the Oxidation State of Mantle Source Regions [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 392:265 278.

## The Preparation of Reference Materials for Germanium and Indium Ores

MIN Guang-quan<sup>1</sup>, ZHANG Shi-tao<sup>1</sup>, YANG Guang<sup>1</sup>, SHAO Jiu-long<sup>2</sup>, CHEN Hai-ying<sup>1</sup>, CHEN Guo-juan<sup>1</sup>, ZHANG Ji-guang<sup>1</sup>

- (1. Liaoning Institute of Geology and Mineral Resources, Shenyang 110032, China;
- 2. Liaoning Institute of Mineral Exploration, Shenyang 110033, China)

**Abstract:** There are no ore standard materials which are characterized by the dispersed elements germanium and indium. In order to meet the need of geological exploration, Pb-Zn ores from Fankou of Guangdong were used as the candidates of Ge-ores and Pb-Zn ores from Tongkeng, Nandan of Guangxi were used as the candidates of Inores. According to Class A standard material specifications, germanium ore (GBW07831) and indium ore (GBW07833) were prepared by ten laboratories using different analysis methods. Germanium ore standard contains certified values of 45 elements, whereas In-ore standard contains certified values of 47 elements. These elements include characteristic elements, coexisting elements, 15 rare earth elements, rock-forming elements and trace elements. The contents of Ge and In are  $21.6 \times 10^{-6}$  and  $39.7 \times 10^{-6}$ , respectively in the germanium and indium ores. The two standard materials extend the types of ore standard material in China, which can be used as a chemical composition standard for Ge and In ores and used in daily quality control.

Key words: germanium ore; indium ore; reference materials; certified values